

PRODUCTION OF STABILIZED POLYETHYLENE

Patent Number: JP62164703
Publication date: 1987-07-21
Inventor(s): MASUDA JUN; others: 01
Applicant(s): CHISSO CORP
Requested Patent: ☐ JP62164703
Application JP19860006025 19860114
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F10/02; C08F4/64;
EC Classification:
Equivalents: JP2059908C, JP7084495B

Abstract

PURPOSE: To increase the stability of a polyethylene product, by using a catalyst formed by combining a final solid product prepared from a solid product obtained by reacting a trivalent metal halide with a bivalent compound, a polysiloxane and a specified transition metal compound with an organoaluminum compound.
CONSTITUTION: A solid product (II) as a final solid product is prepared in the following way: A solid product (I) obtained by reacting a trivalent metal halide with a bivalent metal halide is reacted with at least two transition metal compounds selected from each of group A consisting of halogen-containing Group IVa or Group Va transition metal compounds and group B consisting of halogen-free Group IVa and Group Va transition metal compounds in the presence of a polysiloxane. The obtained solid product (II) is combined with an organoaluminum compound to form a catalyst. The polyethylene separated from a polymer slurry and containing a small amount of a solvent is dried in two stages, and a small amount of an alcohol is added to it in the secondary drying step.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-164703

⑤ Int.Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 昭和62年(1987)7月21日

C 08 F 10/02
4/64
6/00

MFG
MFM

B-7167-4J
A-7167-4J

審査請求 有 発明の数 1 (全8頁)

④ 発明の名称 安定化されたポリエチレンの製造方法

② 特 願 昭61-6025

② 出 願 昭61(1986)1月14日

⑦ 発 明 者 増 田 純 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦駅前4丁目15番地の14
⑦ 発 明 者 米 内 山 力 男 市原市椎津2585番地の516
① 出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社 大阪市北区中之島3丁目6番32号
④ 代 理 人 弁 理 士 野 中 克 彦

明 細 書

1. 発明の名称

安定化されたポリエチレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 3価金属ハロゲン化合物と2価金属の水酸化物、酸化物、炭酸化合物、これらを含む複塩、または2価金属化合物の水和物とを反応させて得られる固体生成物(I)と、ポリシロキサンと、第4族または第5族の遷移金属化合物とから調製した遷移金属化合物を担持させた最終の固体生成物と有機アルミニウム化合物とを組み合わせて得られる触媒を用いてエチレンを重合させてポリエチレンを製造する方法において、最終の固体生成物としてポリシロキサンの存在下において、固体生成物(I)と(A群)ハロゲンを含む第4族または第5族の遷移金属化合物(以下ハロゲン含有遷移金属化合物という)および(B群)ハロゲンを含む第4族または第5族の遷移金属化合物(以下ハロゲン非含有

遷移金属化合物という)のそれぞれの群より少なくとも1種選ばれた少なくとも2種の遷移金属化合物とを反応させることにより得られる固体生成物(II)を用い、不活性溶剤の存在下に連続的に懸濁重合をおこない、得られたポリエチレンを含むスラリーの一部を連続的にとり出し重合系外で気体状部分、溶剤部分および少量の溶剤を含むポリエチレン部分に分離し、該ポリエチレン部分の乾燥を2段階で行い、その第1段乾燥工程で加熱蒸発させた溶剤を回収し何ら処理することなく、直接、重合系に循環させ再使用すること、および、その第2段乾燥工程でアルコールを添加することを特徴とするポリエチレンの製造方法。

(2) ハロゲン含有遷移金属化合物は、チタンまたはバナジウムのハライド、オキシハライド、アルコキシハライド、またはアセトキシハライドである特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(3) ハロゲン非含有遷移金属化合物は、チタンまたはバナジウムのアルコキシドである特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(4) ハロゲン非含有遷移金属化合物は、オルトチタン酸テトラアルキル（テトラアルコキシチタン）またはバナジルトリアルコラートである特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(5) 重合反応器内のスラリー中のポリエチレン濃度を50重量%以下5重量%以上に保持することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(6) 不活性溶剤がヘキサンおよび又はヘプタンである特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(7) 懸濁重合が3~20Kg/cm²の圧力、および50~95℃の温度のもとに行なわれる特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(8) アルコールがメタノールおよび又はエタノールである特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

(9) 添加されるアルコール量が固体生成物(II)の1~200重量倍である特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

づいている。

チーグラ型担持触媒に用いる担体としては、すでに無水塩化マグネシウムまたはその変成物、グリニヤール試薬などの有機マグネシウムハロゲン化物、マグネシウムエトキシドのごとき有機マグネシウム化合物、あるいは、アルミナ、シリカアルミナなどのマグネシウム以外の化合物が使用されていることは公知である。

それに対し、本発明者らは、それらの担体とは本質的に異なる、塩化アルミニウムなどの3価金属ハロゲン化合物と水酸化マグネシウムなどの2価金属化合物の化学反応により生成した複雑な組成の化合物を担体として使用することにより、触媒効率を高め、触媒除去工程の省略を可能ならしめる方法を開発してきた。

たとえば、特開昭57-42705号（以下先の発明と言う）では、ポリシロキサンの存在下に、上述の担体に（A群）ハロゲンを含有した第4族または第5族の遷移金属化合物および（B群）ハロゲンを含有しない遷移金属化合物のそれぞれの群よ

(10)第2段乾燥工程の加熱温度が80~130℃である特許請求の範囲第(1)項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、ポリエチレンの製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、高活性触媒を用いてエチレンを重合させて得られたポリエチレンを安定化処理する該製造方法に関する。

以下、本発明においてエチレンの重合または重合体とは、エチレンの単独重合または単独重合体の他に、エチレンと共重合し得る他のα-オレフィンとの共重合または共重合体を含めるものとし、エチレンの単独重合体およびエチレン単位の含有量が50重量%以上の共重合体をポリエチレンと総称することにする。

〔従来技術〕

近年、チーグラ型担持触媒を用いてポリエチレンを製造する技術が普及しているが、これは主に、触媒の利用効率を高め、触媒除去工程を省略し、製造プロセスの簡略化を可能にしたことに基

り少なくとも1種選ばれた少なくとも2種の遷移金属化合物を同時に反応させて調製した固体生成物を用いることを特徴としている。

先の発明の方法によれば、重合体収率が高いことにより重合後、脱灰操作をせずに、単に遠隔、乾燥するのみで白色のポリエチレンが得られ、加工機で成形加工した際にも機材の腐食は見られず、従来方法よりも優れたものであった。

しかしながら、先の発明の方法で得られたポリエチレンは、長期間、高温下での使用に際して、引張強度や伸びが低下するという劣化傾向を示す問題を有していた。

〔発明の目的〕

本発明者らは、先の発明の改良について種々研究を重ねた結果、先の発明で提案された触媒を使用し、ポリエチレンを得る方法において重合後の処理を工夫することで、ポリエチレンの安定性が著しく向上することを見出し、本発明に至った。

以上の記述から明らかなように、本発明の目的

は、先の発明の問題点が解決されたポリエチレンの製造法を提供することである。

他の目的は、該方法により製造されたポリエチレンを提供することである。

〔発明の構成・効果〕

本発明は3価金属ハロゲン化物と2価金属の水酸化物、酸化物、炭酸化物、これらを含む複塩、または2価金属化合物の水和物とを反応させて得られる固体生成物(I)と、ポリシロキサンと、第4a族または第5a族の遷移金属化合物とから調製した遷移金属化合物を担持させた最終の固体生成物と有機アルミニウム化合物とを組み合わせ得られる触媒を用いてエチレンを重合させてポリエチレンを製造する方法において、最終の固体生成物として、ポリシロキサンの存在下において、固体生成物(I)と(A群)ハロゲンを含有した第4a族または第5a族の遷移金属化合物(以下ハロゲン含有遷移金属化合物という)および(B群)ハロゲンを含有しない第4a族または第5a族の遷移

金属化合物(以下ハロゲン非含有遷移金属化合物という)のそれぞれの群より少なくとも1種選ばれた少なくとも2種の遷移金属化合物とを反応させることにより得られる固体生成物(II)を用い、不活性溶剤の存在下に連続的に懸濁重合を行ない、得られたポリエチレンを含むスラリーの一部を連続的にとり出し重合系外で気体状部分、溶剤部分および少量の溶剤を含むポリエチレン部分に分離し、該ポリエチレン部分の乾燥を2段階で行ない、その第1段乾燥工程で加熱蒸発させた溶剤を回収し、何ら処理することなく、直接、重合系に循環させ再使用すること、および、その第2段乾燥工程でアルコールを添加することを特徴とするポリエチレンの製造方法である。

本発明に使用する3価金属ハロゲン化物としては、三塩化アルミニウム(無水)、三塩化鉄(無水)が示される。

2価金属化合物としては、たとえば $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $Mn(OH)_2$ のような水酸化物、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 MnO のような酸化物、 $MgAl_2O_4$ 、

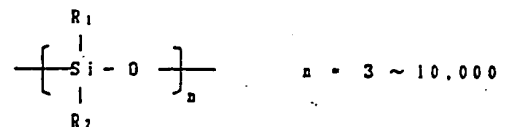
Mg_2SiO_4 、 $MgMnO_3$ のような2価金属を含む複酸化物、 $MgCO_3$ 、 $MnCO_3$ 、 $CaCO_3$ のような炭酸化物、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ のようなハロゲン化物水和物、 $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 4H_2O$ のような酸化物とハロゲン化物を含む複塩の水和物、 $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ のような2価金属の酸化物を含む複塩の水和物、 $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ のような炭酸化物と水酸化物の複塩の水和物、および、 $Mg_3Al_2(OH)_4CO_3 \cdot 4H_2O$ のような2価金属を含む水酸化炭酸化物の水和物などがあげられる。

固体生成物(I)は、3価金属ハロゲン化物と2価金属化合物とを反応させて得られる。この反応をさせるためには、あらかじめボールミルでは5~100時間、振動ミルでは1~10時間混合、粉碎を行ない、十分に混合した後、加熱反応させることが好ましいが、混合、粉碎しながら加熱反応させることも可能である。3価ハロゲン化物と2価金属化合物の混合割合は、3価金属に対する2価金属の原子比によって示すと、通常

0.05~20で十分であり好ましくは0.1~10の範囲である。反応温度は通常20~500℃、好ましくは50~300℃である。

反応時間は30分~50時間が適し、反応温度が低い場合は長時間反応させ、未反応の3価金属ハロゲン化物が残らないように反応を行なわせ、得られた固体生成物を固体生成物(I)とする。

ポリシロキサンとしては、一般式



で表わされる鎖状または環状のシロキサン重合体であり、各Rはゲイ紫に結合しうる同種または異種の残基を表わすが、中でも、水素、アルキル基、アリール基などの炭化水素残基、ハロゲン、アルコキシ基またはアリールオキシ基、脂肪族残基などの1種から成るもの、またはこれらの2種以上が種々の比率で分子内で結合しているものなどが用いられる。

ポリシロキサンとして通常用いられるものとして、オクタメチルトリシロキサン $\text{CH}_3(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、ジフェニルオクタメチルトetraシロキサン $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ などの鎖状低級重合体、オクタエチルシクロテトラシロキサン $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_4$ 、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_3$ などの環状重合体、ジメチルポリシロキサン $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ 、メチルエチルポリシロキサン $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}]_n$ 、メチルフェニルポリシロキサン $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_n$ などの鎖状重合体、メチル水素ポリシロキサン $[\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$ 、フェニル水素ポリシロキサン $[\text{SiH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_n$ などの鎖状アルキル水素シロキサン重合体、鎖状アリール水素シロキサン重合体などの他に、クロルメチルポリシロキサン $[\text{SiCl}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$ 、メチルエトキシポリシロキサン $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{O}]_n$ 、クロルメトキシポリシロキサン $[\text{SiCl}(\text{CH}_3\text{O})\text{O}]_n$ 、メチルアセトキシポリシロキサン $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{O}]_n$ などの鎖状ポリシロキサンがあげられる。

チタン酸テトラ α -ブチル(テトラ α -ブトキシチタン)などのオルトチタン酸テトラアルキル(テトラアルコキシチタン)、バナジルトリエチラート、バナジルトリイソプロピラート、バナジルトリ α -ブチラートなどのバナジルトリアルコラートなど、他にポリチタン酸エステルを用いることができる。

このものは一般式 $\text{RO}-\text{Ti}(\text{OR})_2-\text{O}-\text{R}$ で表わすことができ、 n は2以上の整数、好ましくは2~10、Rはアルキル基、アリール基、またはアルキル基を示し、すべてのRが同一種類の基である必要はなく、混在してもよい。Rの炭素数は1~10が好ましいが、特に制限されるものではない。

具体的には、ポリチタン酸メチル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸イソプロピル、ポリチタン酸 α -ブチル、ポリチタン酸 α -ヘキシルなどである。一般式中でアルコキシ基の一部が水酸基であってもよい。

用いるポリシロキサンは液状であることが望ましく、粘度(25℃)は10~10,000センチストークスが適し、好ましくは10~1,000センチストークスである。

(A群)のハロゲン含有遷移金属化合物としては、チタン、バナジウムのハライド、オキシハライド、アルコキシハライド、アセトキシハライドなどの化合物であり、たとえば、四塩化チタン、四臭化チタン、トリクロルモノイソプロポキシチタン、ジクロルジイソプロポキシチタン、モノクロルトリイソプロポキシチタン、トリクロルモノブトキシチタン、ジクロルジブトキシチタン、トリクロルモノエトキシチタン、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウムなどがあげられるが、四塩化チタンが最も好ましい。

(B群)のハロゲン非含有遷移金属化合物としては、チタン、バナジウムのアルコキシド、たとえば、オルトチタン酸テトラエチル(テトラエトキシチタン)、オルトチタン酸テトライソプロピル(テトライソプロポキシチタン)、オルト

固体生成物(II)は、固体生成物(I)、ポリシロキサン、(A群)遷移金属化合物および(B群)遷移金属化合物の混合によって得られるが、その混合の態様は、窒素雰囲気下において、いかなる順序でもよいが、ポリシロキサンと遷移金属化合物の混合物に固体生成物(I)を添加するのが好ましい。混合は-50℃~+30℃が適当であるが、好ましくは-20℃~+20℃である。

その際、溶媒の有無に制限はない。

固体生成物(I)、ポリシロキサン、(A群)および(B群)遷移金属化合物の混合割合は、固体生成物(I)100gに対し、ポリシロキサンは10~10,000g、好ましくは20~1,000g、遷移金属化合物の総重量((A群)と(B群)の和)は10~10,000g、好ましくは30~1,000gであって、かつ、ポリシロキサン100gに対して遷移金属化合物の総重量は、10~1,000g、好ましくは30~500gである。

(A群)(B群)各遷移金属化合物の使用量(一つの群より2種以上使用する場合はその合計量)の割合は、(A群)の(B群)に対する重量比にして0.5~30、好ましくは1~20である。

混合後は攪拌しながら40℃~300℃、好ましくは50℃~200℃で10分~50時間、好ましくは10分~30時間反応させる。

固体生成物(I)、ポリシロキサン、および遷移金属化合物の混合、およびそれらの反応にあたって、溶媒を用いることは必ずしも必要ではないが、均一に反応させることが好ましいので、あらかじめ任意のまたはすべての上記成分を溶媒に溶解または分散させておいて混合して良い。

溶媒の使用量の合計は、上記各成分合計量の約10倍(重量)以下で十分である。

用いる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン

化芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素などがあげられる。

上記反応終了後は、常法にしたがい遠別し、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素等の溶媒を使い、常温、好ましくは80℃以上にて、未反応遷移金属化合物およびポリシロキサンが検出されなくなるまで洗浄を繰返し、乾燥して、固体生成物(II)を得る。

本発明の製造方法に用いる触媒は、上記固体生成物(II)と有機アルミニウム化合物とを組合せて得られる。有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなど、他に、モノエトキシジエチルアルミニウム、ジエトキシモノエチルアルミニウムなどのアルコ

キシアルキルアルミニウムがある。

かくして得られた触媒は、ポリエチレンの製造に用いられる。エチレンの共重合用 α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1などの直鎖状モノオレフィン、4-メチルペンテン-1などの分岐状モノオレフィン、ブタジエンなどのジオレフィンなどがあげられる。

重合反応は通常ヘキサン、ヘプタンなどの不活性炭化水素溶剤中で連続的に実施される。

重合温度は50~95℃、重合圧力は3Kg/cm²~20Kg/cm²で実施される。

重合時には、重合系に水素の適量を添加し、分子量の調節を行なうことができる。

重合器内のスラリー濃度(ポリエチレン部分/全スラリー)は50重量%以下、好ましくは5~50重量%に維持する。

5重量%未満では、製造能力が著しく低下し、50重量%を超えると運転管理が困難となり、品質の変動が生じ易い。

重合器からスラリーの一部は連続的にとり出され、落圧することで未反応のエチレンと水素が分離される。エチレンと水素を分離されたスラリーは固液分離装置、好ましくは遠心分離機にかけられ、溶剤部分および少量の溶剤を含むポリエチレン部分に分離される。

本発明において、該少量の溶剤を含むポリエチレン部分は、次の2段階の乾燥工程を経て、安定化されたポリエチレンとなる。第1段の乾燥工程は、好ましくは気流乾燥装置によって乾燥される。気流中の溶剤蒸気は、冷却凝縮され、回収される。回収された溶剤は、何ら処理されることなく、直接、重合系に循環させ、再使用される。一方、微量の溶剤を含む殆んど乾燥したポリエチレン部分は、第2段の乾燥工程、好ましくは流動乾燥装置に送られる。流動乾燥装置は、80~130℃に維持され、入口において、アルコール、好ましくはメタノールおよび又はエタノールが蒸気で添加される。

添加する量はポリエチレン中に含まれる固体生成

物(II)の1~200重量倍が好ましい。

1倍未満では、安定化の効果が不十分であり、200倍を越えると、ポリエチレン中にアルコールが残留するおそれがあるので好ましくない。

第2段の乾燥工程を経て、安定化された乾燥ポリエチレン粉末は公知の造粒工程に送られペレット化され製品となる。

本発明の効果は、きわめて安定性の高いポリエチレンが得られることである。安定性は110℃の空気雰囲気下のオープン中に14日間放置した後の引張り強度と伸び(JIS K6780-1977による)で示されるが、本発明の方法によるポリエチレンは引張強度において全く低下していない。

又、伸びも150%以上を保持しており、十分使用環境に耐えるものである(実施例1、2)。

これに比べて、第2段乾燥工程でメタノールを供給しない方法(比較例1)や、固体生成物(II)に使用した成分を欠く最終固体生成物を触媒として使用する方法(比較例2)によるポリエチレンは引張強度及び伸びが著しく低下してい

る。この様に本発明の必須成分を欠いた方法によると得られたポリエチレンの安定性はきわめて低い。本発明の方法によると安定性は著しく向上する。

本発明の他の効果は、溶剤回収コストが低減できることである。第1乾燥工程で、回収された使用済溶剤は、何ら精製処理する必要がなく、重合系に直接循環し、再使用しても、重合に悪影響を与えないのである。

[実施例]

実施例：比較例において用いられている用語の意義は次の通りである。

MI：メルティンデックス ASTM D-1238

(180℃、荷重2.16Kg、g/10分単位)

引張強度：JIS K6780-1977による
(単位 Kg/cm²)

伸び : JIS K6780-1977による
(単位 %)

実施例 1

(1) 固体生成物(I)の製造

水酸化マグネシウム 5.0Kgと三塩化アルミニウム(無水) 12Kgをあらかじめ容量 60 Lの振動ミル中で2時間室温で混合粉碎したのち内容物を容量30Lの焼成反応器に移し、150℃で5時間反応させた。その後冷却した反応物を再度振動ミルに移して微粉碎し固体生成物(I)を得た。

(2) 固体生成物(II)の製造

容量 100Lの攪拌機付反応器に、攪拌下にトルエン20L、鎖状ジメチルポリシロキサン(粘度100センチストークス) 10Kg、四塩化チタン 8.0Kg およびオルトチタン酸テトラブチル 4.0Kgを加えて室温で混合し、ついで固体生成物(I) 10Kgを加えた後80℃に昇温し3時間反応させた。反応終了後、反応混合物を濾過装置で濾過し、濾過残の固体生成物をヘキサン80Lを用いて洗浄液中に未反応チタン化合物および未反応ポリシロキサンが検出されなくなるまで洗浄と濾過をくり返した。

洗浄後の固体生成物については減圧乾燥して固体生成物(II)を得た。固体生成物(II) 1g中のチタン原子の含有量は55mgであった。

以上の(1)および(2)の操作はすべて水分を含まない窒素ガス雰囲気下でおこなった。以下の実施例、比較例においても同様である。

(3) ポリエチレンの製造

連続重合装置を用いて、エチレンの単独重合を行なった。内容積 100ℓ の重合器に、固体生成物(Ⅱ)を 0.16g/hr、トリエチルアルミニウムを 0.80g/hr、*n*-ヘキサンを 18kg/hr(うち 2.5kg/hr は後述の第1段乾燥工程から回収した *n*-ヘキサンである)で供給した。又、エチレンを 10kg/hr、水素を最終的に得られるポリエチレンの \overline{M}_1 が 5~6 となる様、供給しつつ重合温度 80℃、全圧 14kg/cm² で 96 時間連続重合を行なった。重合スラリーは、フラッシュドラムに連続的に抜きだし、未反応エチレンと水素を分離した。

フラッシュドラムからのポリエチレンスラリーは遠心分離機にかけられ *n*-ヘキサン部分と少量の *n*-ヘキサンを含むポリエチレン部分に分離された。分離されたポリエチレン部分は、第1段乾燥工程に送られ、約 100℃ の加熱窒素ガスに接触され、気流乾燥された後、第2段乾燥工程である流動乾燥器に送られた。一方、第1段乾燥工程

た。放置された試験片について引張強度と伸びを測定したところそれぞれ 334kgf/cm²、200% であった。

比較例 1

実施例1の(3)において、メタノールをフィードしないこと以外は同様にしてポリエチレンペレットを得た。得られたポリエチレンペレットについて実施例1の(4)と同様に試験片を作成し、オープン中に放置した。放置された試験片について引張強度と伸びを測定したところそれぞれ 167kgf/cm²、21% であった。

比較例 2

実施例1“(2)固体生成物(Ⅱ)の製造”においてオルトチタン酸テトラブチルを用いない以外は同様にして固体生成物(Ⅱ)に相当する最終固体生成物を得た。固体生成物(Ⅱ)に代えてこ

で加熱蒸発した *n*-ヘキサンは、スグラパーにより冷却凝縮し、回収され、重合器に 2.5kg/hr で循環された。

流動乾燥機には、入口において、約 100℃ の加熱窒素ガスと共に、メタノール蒸気 10g/hr が添加され安定化処理が行なわれた。

以上の様にして、 \overline{M}_1 5.3 の乾燥ポリエチレン粉末が 9.8kg/hr で連続的に得られた。

つぎに上述のポリエチレン粉末 50kg に 2,6-ジ-第3級-ブチル-パラ-クレゾール 25g 及びカルシウムステアレート 100g を混合し公知方法に従ってペレットとした。

(4) 安定化確認試験

(3) で得られたポリエチレンペレットから JIS K6760-1977 に従って試験片を作成した。作成した試験片について、引張強度と伸びを測定したところそれぞれ 318kgf/cm²、380% であった。

つぎに同じ様に作成した試験片を 110℃ に保たれた空気雰囲気下のオープン中に 14 日間放置し

の最終固体生成物を用いる以外は、実施例1と同様にポリエチレンの製造を行なったところ、重合活性が低い為に、重合圧力 14kg/cm² を維持する為には、最終固体生成物を 0.40g/hr で供給しなければならなかった。得られたポリエチレンについて実施例1の(4)と同様に安定化確認試験を行なったところ引張強度 151kgf/cm²、伸びは 13% であった。

実施例 2

(1) 固体生成物(Ⅰ)の製造

酸化マグネシウム 5.0kg と三塩化アルミニウム(無水) 11kg をあらかじめ容量 60ℓ の振動ミル中で 3 時間室温で混合粉碎したのち、内容物を容量 60ℓ の焼成反応器に移し、200℃ で 2 時間反応させた。その後、冷却した反応物を再度振動ミルに移して微粉碎し固体生成物(Ⅰ) 14kg を得た。

(2) 固体生成物(Ⅱ)の製造

容量 100ℓ の攪拌機付反応器に、攪拌下にトル

エン 20 g、鎖状メチル水素ポリシロキサン（粘度 50 センチストークス）5 kg、四塩化チタン 9.0 kg およびオルトチタン酸テトラエチル 3.0 kg を加えて室温で混合し、同時に固体生成物（I）10 kg を加えた後 110℃ に昇温し 2 時間反応させた。反応終了後、反応混合物を濾過装置で濾過し、濾過残の固体生成物をヘキサン 80 g を用いて洗浄液中に未反応チタン化合物および未反応ポリシロキサンが検出されなくなるまで洗浄と濾過をくり返した。洗浄後の固体生成物について減圧乾燥して固体生成物（II）を得た。固体生成物（II）1 g 中のチタン原子の含有量は 50 mg であった。

(3) 上記 (2) で得た固体生成物（II）を 0.18 g/hr で供給すること、及びエチレンの供給量を 9.7 kg/hr とし、別途プロピレンを 0.3 kg/hr 供給すること以外は実施例 1 と同様に実施し、ポリエチレンペレットを得た。

(4) 実施例 1 の (4) と同様にして試験を実施した。作成した試験片の引張強度は 307 kgf/cm²、

伸びは 400% であった。又、オープン中に放置した試験片の引張強度は 310 kgf/cm²、伸びは 230% であった。

以上

特許出願人 チッソ株式会社
代理人 弁理士 野中克彦

手続補正書

昭和 62 年 1 月 30 日

特許庁長官 黒田 明雄殿

1. 事件の表示

昭和 61 年特許願第 6, 025 号

2. 発明の名称

安定化されたポリエチレンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区中之島三丁目 6 番 32 号 (〒530)

(207) チッソ株式会社

代表者 野木 貞雄

4. 代理人

東京都中央区築地 4 丁目 4 番 15 号 (〒104)

東銀座ロイヤルハイル 403 号室

(8551) 弁理士 野中 克彦

(電話 545-0630)

5. 補正命令の日付

目 発 補 正

6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

8. 補正の内容

明細書をつぎのように訂正します。

(1) 第 11 頁 19 行目の

「アセトキシポリシロキサン」を

「アセトキシポリシロキサン」に訂正する。

(2) 第 15 頁 20 行目の

「トリクロベンゼン」を

「トリクロルベンゼン」に訂正する。

(3) 第 21 頁 17 行目の

「固体生成物（I）」の次に

「15 Kg」を挿入する。

